PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

02-149566

(43)Date of publication of application: 08.06.1990

(51)Int.CI.

C07D239/34

A01N 43/54

C07D239/38

C07D239/42

(21)Application number: 01-180915

(71) Applicant: SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

12.07.1989

(72)Inventor: KAWAMURA SHINICHI

SATO JUNICHI

SANEMITSU MINORU **HAMADA TATSUHIRO**

MITO NOBUAKI YOSHIDA AKIRA

(30)Priority

Priority number: 63200792 Priority date: 10.08.1988 Priority country: JP

(54) 4-SUBSTITUTED-2,6-DIPHENYLPYRIMIDINE DERIVATIVE, PRODUCTION THEREOF AND HERBICIDE CONTAINING THE SAME AS ACTIVE INGREDIENT

(57) Abstract:

NEW MATERIAL: A 4-substituted-2,6-diphenylpyrimidine derivative expressed by formula I (R1 is lower alkyl, halogen or low haloalkyl at the oor m-position; R2 is H, halogen or lower haloalkyl; R3 is lower alkoxy, lower alkylthio or lower alkylamino).

EXAMPLE: 2-(4-Trifluoromethylphenyl)-4-methylthio-6-(2-chlorophenyl)

pyrimidine.

USE: Useful as a herbicide having herbicidal effects on broad-leaved weeds, such as chickweed or cleavars, in farmland and gramineous weeds, such as barnyard millet, without phytotoxicity to main crops, such as wheat and barley.

PREPARATION: A ketene dithioacetal derivative expressed by formula II (R4 is lower alkyl) is reacted with a benzamidine derivative expressed by formula III at 20-150°C temperature to afford the compound expressed by formula I.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted Cuarc. ing PAJ

registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

平2-149566 ⑫ 公 開 特 許 公 報(A)

®Int. Cl. 5

識別記号 庁内整理番号 ❸公開 平成2年(1990)6月8日

C 07 D 239/34 A 01 N 43/54 C 07 D 239/38

6529-4C 8930 – 4 H 6529 – 4 C * В

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

69発明の名称

4-置換-2,6-ジフエニルビリミジン誘導体、その製造法およ びそれを有効成分とする除草剤

> 頭 平1-180915 ②特

願 平1(1989)7月12日 29出

優先権主張

@昭63(1988) 8月10日@日本(JP) ⑨特願 昭63-200792

@発 明者 河村

兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社

内

明 者 @発

藤

純. 一

兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社

住友化学工業株式会社 勿出 願

大阪府大阪市中央区北浜 4丁目 5番33号

弁理士 諸石 光凞 外1名 個代 理 人

最終頁に続く

邚 M 먑

1. 発明の名称

4-蹬換-2,6-ジフェニルピリミジン誘 導体、その製造法およびそれを有効成分とする 除草剤

- 2. 特許請求の範囲
 - (1) 一般式

(式中、R¹はo-位またはm-位の低級ア ルキル基、ハロゲン原子または低級ハロア ルキル基を表わし、R²は水素原子、ハロゲ ン原子または低級ハロアルキル港を表わし、 Raは低級アルコキシ基、低級アルキルチオ 基または、低級アルキルアミノ 慈を表わす。) で示される4-置換-2,6-ジフェニルピ リモジン既導体。

(2) 一般式

〔式中、R¹は o - 位または m - 位の低級ア ルキル基、ハロゲン原子または低級ハロア ルキル基を表わし、R⁴は低級アルキル基を 表わす。 〕

で示されるケテンジチオアセタール誘導体と 一般式

〔式中、R²は水菜原子、ハロゲン原子また は低級ハロアルキル基を表わす。) で示されるペンズアミジン誘導体とを反応さ せることを特徴とする一般式

〔式中、R¹、R² および R⁴ は前記と同じ意味を表わす。〕

で示される4 - 置換 - 2 , 6 - ジフェニルピリミジン誘導体の製造法。

(8) 一般式

(式中、R¹ は o - 位またはm - 位の低級アルキル基、ハロゲン原子または低級ハロアルキル基を表わし、R⁴ は低級アルキル基を表わす。)

で示されるケテンジチオアセタール誘導体と 一般式

リモジン誘導体の製造法。

(4) 請求項1記載の4~置換-2,6-ジフェニルピリミジン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする除草剤。

8. 発明の詳細な説明

本発明は、新規な4~置換~2.6~ジフェニルピリミジン誘導体、 その製造法およびそれを有効成分とする除草剤に関するものである。

従来、ある種の2-フェニルピリミジン誘導体が植物生長調節剤として使用できることは知られている(欧州特許第186976号)。

しかしながら、上記の化合物の除草活性については全く述べられていない。しかも本発明の4-世換-2,6-ジフェニルピリミジン誘導体についてはその化学構造および生理活性とも何ら述べられていない。

本発明者らは優れた除草剤を開発すべく種々 検討した結果、下記一般式で示される化合物が 優れた除草活性を有し、かつ、作物と雑草間に 優れた選択性を示す化合物であることを見出し

〔式中、R² は水素原子、ハロゲン原子また は低級ハロアルキル基を表わす。〕

で示されるペンズァミジン誘導体とを一般式 R⁸OM

(式中、R⁵ は低級アルキル基を表わし、M はアルカリ金属を表わす。)

で示される金属アルコキシドの存在下に反応 させることを特徴とする一般式

$$\mathbb{R}^{N} \xrightarrow{\mathbb{N}^{N}} \mathbb{R}^{2}$$

$$\mathbb{Q}^{\mathbb{R}^{6}}$$

(式中、R¹、R² および R⁵ は前配と同じ窓 味を扱わす。)

で示される4-置換-2.6-ジフェニルピ

本発明に至った。

即ち、本発明は一般式(I)

〔式中、R¹ は o - 位またはm - 位の低級アルキル基、ハロゲン原子または低級ハロアルキル基を表わし、R² は水素原子、ハロゲン原子または低級ハロアルキル基を表わし、R⁸ は低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基または低級アルキルアミノ基を表わす。〕

で示される4 - 個換 - 2 , 6 - ジフェニルピリミジン誘導体(以下、本発明化合物と配す。)、その製造法およびそれを有効成分とする除草剤を提供するものである。

次に、本発明化合物の製造法について説明する。

本発明化合物のうち、R®が低級アルキルチオ

基で表わされるものは、一般式(Ⅱ)

$$R^1$$
 O SR^4 (II)

〔式中、 R^1 は前記と同じ意味を表わし、 R^4 は低級アルキル基を扱わす。〕

で示されるケテンジチオアセタール誘導体と一 般式(III)

〔式中、R²は前記と同じ意味を表わす。〕 で示されるペンズアミジン誘導体とを反応させ ることによって製造することができる。

該反応は通常溶媒中で行なわれ、反応温度の 範囲は20~150℃、反応時間の範囲は2~ 20時間が標準的であり、反応に供される試剤 の量は、一般式(II)で示されるケテンジチオア

本発明化合物のうち、R[®]が低級アルコキシ基で表わされるものは、一般式(II)で示されるケテンジチオアセタール誘導体と一般式(III)で示されるペンズアミジン誘導体とを一般式(IV)

$$R^{\delta}OM$$
 (N)

〔式中、R⁶は低級アルキル基を表わし、Mは アルカリ金属を表わす。〕

で示される金属アルコキシドの存在下に反応さ せることによって製造することができる。

該反応は通常容媒中で行なわれ、反応温度の 範囲は20~150℃、反応時間の範囲は2~ 20時間が標準的であり、反応に供きれる試剤 の量は、一般式(Ⅱ)で示されるケテンジチオア セタール誘導体1当量に対して、一般式(Ⅲ)で 示されるペンズアミジン誘導体は通常1~8当 セタール誘導体1当量に対して、一般式(III)で示されるペンズアミジン誘導体は通常1~8当量である。

用いられる俗媒としては、ペンゼン、トルエ ン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベ ンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化 水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエ ーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジ エチレングリコールジメチルエーテル等のエー テル類、イソプロパノール、t-ブタノール、 シクロヘキサノール等のアルコール類、ニトロ エタン、ニトロペンゼン等のニトロ化合物、ア セトニトリル、イソプチロニトリル等のニトリ ル類、ピリジン、トリエチルアミン、N,N-ジエチルアニリン、トリプチルアミン、N-メ チルモルホリン等の第三級アミン類、N,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチ ルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物な どあるいは、それらの混合物があげられる。

反応終了後の反応版は、有機溶媒抽出および

量、一般式 (N) で示される金属アルコキシドは 通常 0.1 ~ 8 当量である。

用いられる格媒としては、ペンゼン、トルエ ン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベ ンゼン、ジクロロペンゼン等のハロゲン化炭化 水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエ ーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジ エチレングリコールジメチルエーテル等のエー テル類、イソプロパノール、t-プタノール、 シクロヘキサノール等のアルコール類、ニトロ エタン、ニトロペンゼン等のニトロ化合物、ア セトニトリル、イソプチロニトリル等のニトリ ル類、ピリジン、トリエチルアミン、N,N-ジエチルアニリン、トリプチルアミン、N-メ チルモルホリン等の第三級アミン類、N,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチ ルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物な どあるいは、それらの混合物があげられる。

反応終了後の反応被は、有機溶媒抽出および 濃縮等の通常の後処理を行なうことにより目的 の本発明化合物が得られる。また、必要により、 クロマトグラフィー、再結晶等の操作を行なう こともできる。

本発明化合物のうち、R⁸ が低級アルキルアミノ基で表わされるものは、一般式(Y)

$$\mathbb{R}^{\mathbb{N}} \longrightarrow \mathbb{R}^{\mathbb{R}^{2}}$$

(式中、R¹ およびR⁸ は前記と同じ意味を表 わし、Xはハロゲン原子を表わす。)で示されるピリミジン誘導体と、一般式(Y)

$$H - N < \frac{R^6}{R^7}$$
 (W)

〔式中、R⁶ およびR⁷ は同一または相異なり 水素原子または低級アルキル基を表わす。〕で示されるアミン誘導体とを反応させることによって製造することができる。

とれらの製剤には有効成分として本発明化合物を、重量比で1~90%、好ましくは2~80%合有する。

乳化、分散、湿展等のために用いられる界面 活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、ア ルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホ ン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオ 本発明化合物は、畑地の茎葉処理および土壌処理において、問題となる種々の雑草、例えば、ハコペ、ダイコン、ノハラガラシ、イチビ、ヤメリカキンゴジカ、フィールドバンジー、ヤエムグラ、アメリカアサガオ、マルバアサガオ、イヌホオズキ、オオイヌノフグリ等の広び、エンパク、カラスムギ等のイネ科雑草等に対しているで、オオムギ等の主要作物に対して問題となるような楽書を示さない。

また、本発明化合物は、水田の低水処理において、問題となる程々の雑草、例えば、タイヌビエ等のイネ科雑草等に対して除草効力を有し、しかもイネに対しては問題となるような薬害を示さない。

本発明化合物を除草剤の有効成分として用いる場合は、通常固体担体、液体担体、界面活性 剤その他の製剤用補助剤と配合して、乳剤、水 和剤、懸濁剤、粒剤等に製剤して用いる。

キシエチレンアルキルアリールエーテルリン酸エステル塩等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤等があげられる。

その他の製剤用補助剤としては、リグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、ポリビニルアルコール、アラビアガム、CMC(カルポキシメチルセルロース)、PAP(酸性リン酸イソプロビル)等があげられる。

本発明化合物は、通常製剤化して雑草の出芽 前または出芽後に土壌処理、茎葉処理または低 水処理する。土壌処理には、土壌表面処理、土 壌混和処理等があり、茎葉処理には、植物体の 上方からの処理のほか、作物に付着しないよう 雑草に限って処理する局部処理等がある。

本発明化合物を除草剤の有効成分として用いる場合、その処理量は、気象条件、製剤形態、

処理時期、方法、場所、対象雑草、対象作物等によっても異なるが、通常1アールあたり 0.1 9~200 9、好ましくは、0.5 9~80 9であり、乳剤、水和剤、感効剤等は、通常その所定量を1アールあたり1リットル~10リットルの(必要ならば、展着剤等の補助剤を添加した)水で希釈して処理し、粒剤等は通常なんら希釈することなくそのまま処理する。

展着剤としては、前配の界面活性剤のほか、ポリオキシエチレン樹脂酸(エステル)、リグニンスルホン酸塩、アビエチン酸塩、ジナフチルメタンジスルホン酸塩、パラフィン等があげられる。

以下、本発明を製造例、製剤例および試験例により、さらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

まず、本発明化合物の製造例を示す。

製造例1 (本発明化合物(1)の製造)

8 , 8 ~ ビス (メチルチオ) ~ 1 ~ (2 ~ ク ロロフェニル) ~ 2 ~ プロペン~ 1 ~ オン 1.0

晶して、2-(4-クロロフェニル)-4-メ トキシ-6-(8-トリフルオロメチルフェニ ル)ピリミジン 0.879 を得た。

融点9 0.5℃

製造例8〔本発明化合物(18)の製造〕

2 - (4 - フルオロフェニル) - 4 - クロル - 6 - (2 - メチルフェニル) ピリミジン19 とメチルアミンのメタノール溶液(40%) 10 ntを混合して、2時間遠流した。溶媒を留 去し、残渣に水50mlを加え、得られた結晶を 炉取し、イソプロパノールより再結晶し、2 -(4 - フルオロフェニル) - 4 - メチルアミノ - 6 - (2 - メチルフェニル) ピリミジン0.9 9 を得た。

融点108.1°C

上記の製造法に準じて製造された本発明化合物のいくつかを第1表に示す。

融点106.8℃

製造例2〔本発明化合物(4)の製造〕

3 、 3 ~ビス(メチルチオ)-1-(3 ~トリフルオロメチルフェニル)-2-ブロペンー1 ~オン 1.0 g、 4 -クロロベンズアミジン塩酸塩 0.9 g、ナトリウムメトキシドの 2 8 %メタノール窓 液 1.0 g およびメタノール 2 0 mlを配合し 2 0 時間 遠流した。 溶媒を減圧下に 留去して 得た残渣に水 1 0 0 mlを加え、 得られた 結晶を 沪取し、 さらにイソプロパノールより 再結

995 1 ±1±5

化合物番号	R ¹	R²	R ⁸	(C) 魚媽
(1)	o – C <i>l</i>	CF s	SCH :	1 0 6.8
(2)	o - Cl	CF 8	OCH:	6 1.0
(8)	o - CH:	CF a	OCH 8	5 0.8
(4)	m - CF:	Cℓ	OCH s	9 0.5
(5)	m - CF a	CF 8	OCH:	8 4.6
(6)	m - CFs	CF:	OCH CH	8 1.0
(7)	o - C &	C.e	OCH a	1 2 5.9
(8)	o - CHs	Cℓ	OCH s	1 2 0.1
(9)	m - CF s	Ce	SCH.	1 1 7. 1
(10)	0 - Cl	Ce	SCH a	1 2 8.8
(11)	o - CH a	C₽.	SCH 8	1 0 1.3
(12)	o-CFs	Ce	SCH a	1 2 0.2
(18)	o - CH :	F	NHCH:	1 0 8.1
(14)	m − Cℓ	н	OCH 8	117.6
(15)	m – C ℓ	н	NHCH a	8 5.8
(16)	m - Cℓ	н	N(CHs)s	1 1 2.8

次に製剤例を示す。なお、本発明化合物は第 1表の化合物番号で示す。部は120量部である。 製剤例1

本発明化合物(12) 8 0 部、リグニンスルホン酸カルシウム 8 部、ラウリル硫酸ナトリウム 2 部および合成含水酸化珪素 1 5 部をよく粉砕混合して水和剤を得る。

製剤例2

本発明化合物(1)~(16) 各々10部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル14部、ドデシルペンゼンスルホン酸カルシウム6部、キシレン70部をよく混合して乳剤を得る。

製剤例8

本発明化合物(11)2部、合成含水酸化珪素1部、リグニンスルホン酸カルシウム2部、ベントナイト30部およびカオリンクレー65部をよく粉砕混合し、水を加えてよく凍り合せた後、造粒乾燥して粒剤を得る。

製剤例 4

本発明化合物(12) 2 5 部、ポリオキシエチレ

また、除草効力は、調査時の供試植物の出芽および生育阻害の程度を肉眼観察し、化合物を供試していない場合と全くないしほとんど違いがないものを「0」とし、供試植物が枯死ないし生育が完全に阻害されているものを「10」として、0~10の11段階に評価し、0、1、2、8、4、5、6、7、8、9、10で示した。

試験例1 烟地茎菜処理試験

直径10cm、深さ10cmの円筒型プラスチックポットに畑地土線を詰め、ダイコン、イチビを播種し、温室内で10日間育成した。その後、製剤例2に準じて供試化合物を乳剤にし、その所定量を1アールあたり10リットの超いのの所定量を1アールあたり10リットの超いなのがあるとで、処理後20日間温室内で育成し、除草効力を調査した。その結果を第8表に示す。

ンソルビタンモノオレエート 8 部、 C M C 8 部、水 6 9 部を混合し、粒度が 5 ミクロン以下になるまで温式粉砕して 艦週 剤を得る。

次に、本発明化合物が除草剤の有効成分として有用であることを試験例で示す。なお、本発明化合物は、第1表の化合物番号で示し、比較対照に用いた化合物は第2表の化合物配号で示す。

第 2 表

化合物配号	棉 造 式	備 考
. (A)	O II ON a CH = - As ON a	DSMA (市販除草剤)
(B)	(CHs)2CH O NCSCH2C=CC & C C C C C C C C C C C C C C C C C	トリアレート (市販除草剤)

年 8 連

# # # # # A # A	有効成分処理量	除草, 効力		
供試化合物	(9/a)	ダイコン	イチビ	
(1)	2 0	9	9	
	5	9	8	
(2)	2 0	10	8	
(8)	20	9	7	
	5	8	7	
(4)	20	8	8	
	5	8	7	
. (5)	20	.9	9	
	5	8	8	
(6)	20	8	8	
(8)	20	8	8	
(11)	2 0	9	9	
	5	9	7	
(12)	20	9	. 9	
	5	9	9	
(15)	20	10	9	
(A)	2 0	8	2	

試験例2 水田椹水処理試験

直径8 cm、深さ12 cmの円筒型ブラスチックポットに水田土線を詰め、タイヌピエの種子を1~2 cmの深さに混ぜ込んだ。 磁水して水田状態にした後、2 葉期のイネを移植し、 温室内で育成した。 6 日後(各雑草の発生初期)に製剤の3 に準じて供試化合物を粒剤にし、その所定型を5 ミリリットルの水で希釈し、水面に処理した。 処理後20日間温室内で育成し、除草効力および薬害を調査した。 その結果を第4表に示す。

第 4 装

供試化合物	有効成分処理量 (g / a)	楽 客 イ ネ	除草効力 タイヌビエ
(1)	1 0	2	8
(8)	1 0	2	8
(8)	10	2	7
(11)	10	2	9
(15)	10	2	9
(A)	1 0	0	2

試験例 8 畑地土農処理試験

面積88×28 cd、深さ11~mのバットに畑地土銀を詰め、コムギ、ハコベ、オオイイフグリ、スミレ、ノハラガラシ、エノコロググリ、カラスムギ、ノスメノテッポウ、スズメしたの身がウェスムギ、ノスメノテッポウ、スズとしたの別のでは、大型質器はで土壌表面に処理した。のお果を第5表に示す。

部 5 整

供	煮	薬害			除	盘	劝	カ		
試	説	2	^	オオ	ス	1	工	Þ	7	7
化合	有劝成分処理	٨	יי	ファ	į	ハラガラ	7 7 0	ラス・	テズッメ	プ カメ タノ
120	(9/a)	*	~	1)	V	ラシ	7 4	4	ポノウ	ピラ
(10)	4 0	2	10	10	9	9	10	9	9	10
(12)	10	0	9	10	8	9	9	-	7	10
(B)	4.0	1	1	6	2	0	4	9	9	5
	10	0	0	8	0	0	8	_	5	1

第1頁の続き

(51) I 1	nt. C	i. ⁵		證	別記号		庁内整理番号
С	07 C	239	9/42			Z	6529-4C
@発	明	者	実	光		穣	兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社 内
⑫発	明	者	浜	Ħ	達	裕	兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社 内
個発	明	者	水	戸	信	彰	兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社 内
@発	明	者	吉	⊞		充	青森県三沢市大字三沢字淋代平(番地なし) 住友化学工 業株式会社内